

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 025 164****A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 80105050.1

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 B 33/153****D 06 P 1/18, D 06 P 3/00**

(22) Anmeldetag: 26.08.80

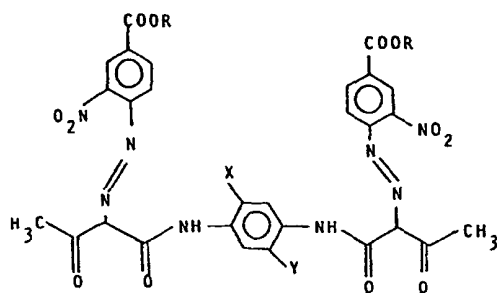
**D 21 H 1/46**

(30) Priorität: 06.09.79 DE 2935974

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
18.03.81 Patentblatt 81/11(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB IT LI NL**(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)(72) Erfinder: Hunger, Klaus, Dr.  
Johann-Strauss-Strasse 35  
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

(54) Disazoverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

(57) Disazoverbindungen der Formel



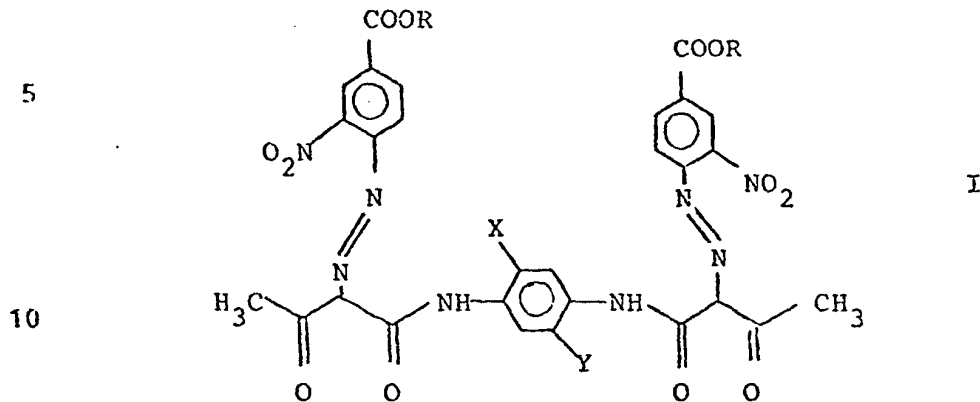
EP 0 025 164 A1

in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X und Y ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine Methyl-, Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppe bedeuten, sind erhältlich durch Diazotieren der entsprechenden 3-Nitro-4-amino-benzoesäurealkylester und Kuppeln auf die entsprechenden 1,4-Bis-acetoacetyl-amino-benzole. Die Produkte sind Farbmittel und eignen sich als Pigmente.

Disazoverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung  
und ihre Verwendung

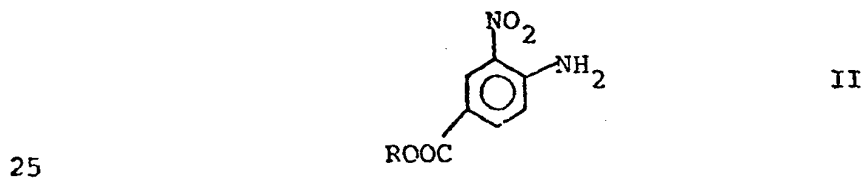
---

Gegenstand der Erfindung sind Disazoverbindungen der  
Formel I



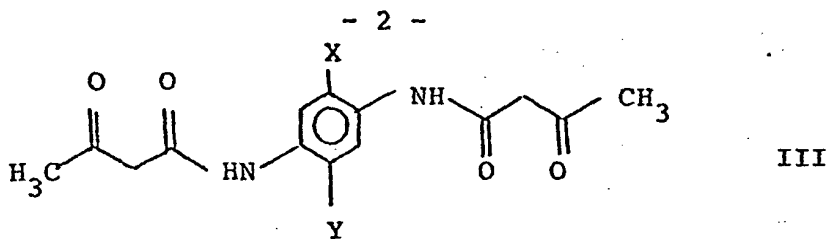
in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X und Y  
15 ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine Methyl-,  
Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppe bedeuten.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Her-  
stellung der genannten Disazoverbindungen, das dadurch  
20 gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen der Formel II



in der R die für Formel I genannte Bedeutung aufweist,  
diazotiert und zwei Äquivalente der erhaltenen Diazonium-  
verbindung oder des Gemisches zweier oder mehrerer Diazo-  
niumverbindungen aus Verbindungen der Formel II mit einem  
30 Äquivalent einer Verbindung oder eines Gemisches zweier  
oder mehrerer Verbindungen der Formel III





5

in der X und Y die für Formel I genannte Bedeutung aufweisen, kuppelt.

- 10 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Disazoverbindungen als Farbmittel, insbesondere als Pigmente.

Als Amine der Formel II können beispielsweise eingesetzt  
15 werden:

- 3-Nitro-4-aminobenzoesäuremethylester,  
3-Nitro-4-aminobenzoesäureethylester,  
3-Nitro-4-aminobenzoesäure-n-propylester,  
20 3-Nitro-4-aminobenzoesäure-isopropylester,  
3-Nitro-4-aminobenzoesäure-n-butylester,  
3-Nitro-4-aminobenzoesäure-isobutylester und  
3-Nitro-4-aminobenzoesäure-1'-methyl-propylester.

- 25 Die Diazotierung des Amins der Formel II kann beispielsweise mit Alkalinitriten oder niederen Alkylnitriten mit ausreichend starken Säuren, insbesondere einer Mineralsäure, aber auch mit Nitrosylschwefelsäure erfolgen. Es kann hierbei als auch bei der anschließenden Kupplung  
30 von Nutzen sein, einen Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln zu verwenden, wie zum Beispiel nichtionogenen, anionaktiven oder kationaktiven Dispergiermitteln.

Als Kupplungskomponenten werden beispielsweise verwendet:  
35

- 1,4-Bisacetoacetylaminobenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-chlorbenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2,5-dichlorbenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-methylbenzol,

- 1,4-Bisacetoacetylamino-2,5-dimethylbenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-methoxybenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2,5-dimethoxybenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-brombenzol,  
5 1,4-Bisacetoacetylamino-2,5-dibrombenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-ethylbenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-ethoxybenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-methoxy-5-methylbenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-chlor-5-methylbenzol und  
10 1,4-Bisacetoacetylamino-2-chlor-5-methoxybenzol.

- Diazotierung und Kupplung können auch in Gegenwart geeigneter organischer Lösemittel durchgeführt werden, wie zum Beispiel Eisessig, niederen Alkanolen, Dioxan, Formamid,  
15 Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Pyridin oder N-Methylpyrrolidon. Zur Erzielung der vollen Farbstärke ist es oft zweckmäßig, das Kupplungsgemisch einige Zeit zu erhitzen, beispielsweise zu kochen oder unter Druck bei Temperaturen über 100°C zu halten, gegebenenfalls  
20 in Gegenwart von organischen Lösemitteln, wie niederen Alkanolen, beispielsweise Ethanol oder Isobutanol, Halogenaromaten wie Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, z.B. o-Dichlorbenzol, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder in Gegenwart von Harzseife. Besonders reine und farbstarke  
25 Pigmente erhält man mit den erfindungsgemäßen Produkten, wenn man nach der Kupplung die feuchten Preßkuchen oder die getrockneten Pulver einer thermischen Nachbehandlung mit organischen Lösemitteln, wie Alkoholen, vor allem niederen Alkanolen, Pyridin, Eisessig, Dimethylformamid,  
30 N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Halogenaromaten wie Chlorbenzol oder Dichlorbenzolen, z.B. o-Dichlorbenzol, oder Nitrobenzol unterwirft oder eine Mahlung der Pigmente unter Zusatz von Mahlhilfsmitteln anschließt.
- 35 Der Begriff "nieder" im Zusammenhang mit Alkylresten umfaßt Gruppen mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen.

Die Herstellung der Pigmente kann auch in Gegenwart eines Trägermaterials, beispielsweise von Schwerspat, erfolgen.

Die neuen Verbindungen sind wasserunlöslich und unlöslich  
5 in den üblichen organischen Lösemitteln und eignen sich zur Pigmentierung von Druckfarben, Farblacken und Dispersionsanstrichfarben, zum Färben von Kautschuk, Kunststoffen und natürlichen oder synthetischen Harzen.

10 Sie sind ferner geeignet für den Pigmentdruck auf Substraten, insbesondere Textilfasermaterialien oder anderen flächenförmigen Gebilden, wie beispielsweise Papier.

Die Pigmente können auch für andere Anwendungsgebiete,  
15 z.B. in fein verteilter Form zum Anfärben von Kunstseide aus Viskose oder Celluloseethern bzw. -estern, Polyamiden, Polyurethanen, Polyglykolterephthalaten oder Polyacrylnitrilen in der Spinnmasse oder zum Färben von Papier verwendet werden.

20 Die Pigmente sind farbstark und lassen sich in den genannten Medien gut verarbeiten. Die Färbungen weisen sehr gute Licht- und Wetterechtheiten auf und sind gegen den Einfluß von Chemikalien, vor allem Lösemitteln,  
25 beständig.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht. Temperaturen sind in °C angegeben.

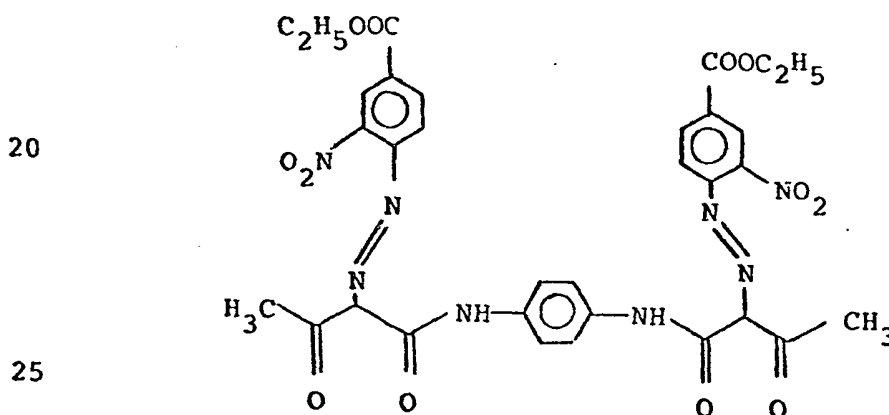
30 Beispiel 1

10,5 g 3-Nitro-4-aminobenzoesäureethylester werden in  
80 ml Eisessig und 15 ml 31 %iger Salzsäure eine Stunde  
bei 10° verrührt. Man läßt dann 10 ml einer 5 N-Natrium-  
35 nitritlösung schnell zulaufen und rührt 30 Minuten nach (Diazolösung). 7,3 g 1,4-Bisacetoacetylaminobenzol werden in 200 ml Wasser suspendiert und mit 5 ml 33 %iger Natron-

lauge gelöst. Zur Kupplung wird die obige Diazolösung vorgelegt und mit 200 ml Eiswasser und 10 ml einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Oleylalkohol, der mit 30 Äquivalenten Ethylenoxid umgesetzt ist, versetzt. Innerhalb 5 einer Stunde tropft man jetzt die alkalische Lösung des 1,4-Bisacetoacetylaminobenzols zu, wobei man mit einer 5 %igen wäßrigen Natriumacetatlösung den pH-Wert bei ca. 3-4 hält. Nach Beendigung der Kupplung rührt man 30 Minuten nach, saugt ab und wäscht mit Wasser salzfrei.

10

Der Preßkuchen wird in 800 ml Dimethylformamid suspendiert und nach Erhitzen auf 130° 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man saugt erneut ab, wäscht mit Dimethylformamid, Methanol und Wasser und trocknet. Ausbeute: 17,2 g eines 15 farbstarken rotstichigen Gelbpigmentes der Formel



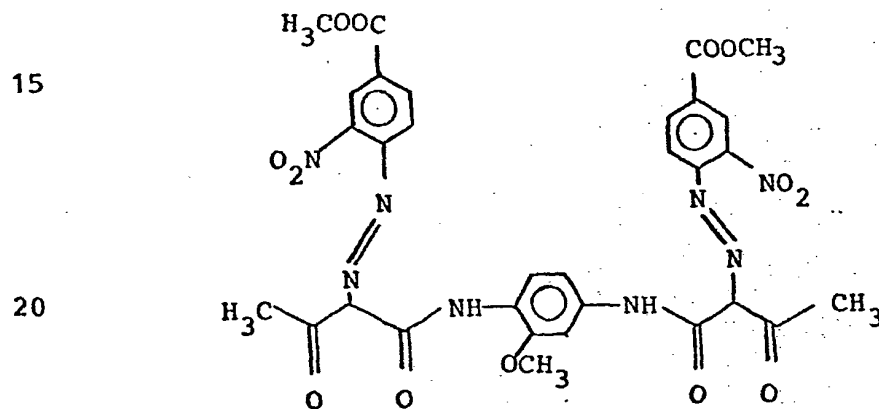
### Beispiel 2

30 19,6 g 3-Nitro-4-aminobenzoessäuremethylester werden in 160 ml Eisessig und 30 ml 30 %iger Salzsäure verrührt. Man kühlt auf 10° ab und gibt schnell unter die Oberfläche der Mischung eine Lösung von 20 ml 5 N-Natriumnitrit hinzu (Diazokomponente).

35

16 g 1,4-Bisacetoacetylamino-2-methoxybenzol werden in 300 ml Wasser mit 10 ml 33 %iger Natronlauge gelöst

- (Kupplungskomponente). Zum Kuppeln werden 300 ml Eiswasser, 30 ml 2 N-Natriumacetatlösung, 6 ml Eisessig und 20 ml einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Oleylalkohol, der mit 30 Äquivalenten Ethylenoxid umgesetzt ist, vorgelgt.
- 5 Bei 10° laufen jetzt die Lösungen der Diazo- und Kupplungs-  
komponente innerhalb einer Stunde gleichzeitig zur  
vorgelegten Puffermischung. Nach dem Auskuppeln wird  
30 Minuten auf 80° erhitzt und abgesaugt. Das Pigment wird  
bei 70° getrocknet und kurz in 400 ml N-Methylpyrrolidon  
10 auf 110° erhitzt, abgesaugt, mit Methanol und Wasser  
gewaschen und getrocknet. Man erhält 34,8 g eines rot-  
stichig-gelben Pigmentes hoher Farbstärke mit der Formel



- In der nachstehenden Tabelle sind weitere Beispiele von
- 25 Disazoverbindungen beschrieben, die durch Kuppeln der  
diazotierten aromatischen Amine (Diazokomponente) der  
Formel II mit den Kupplungskomponenten der Formel III  
erhalten werden:

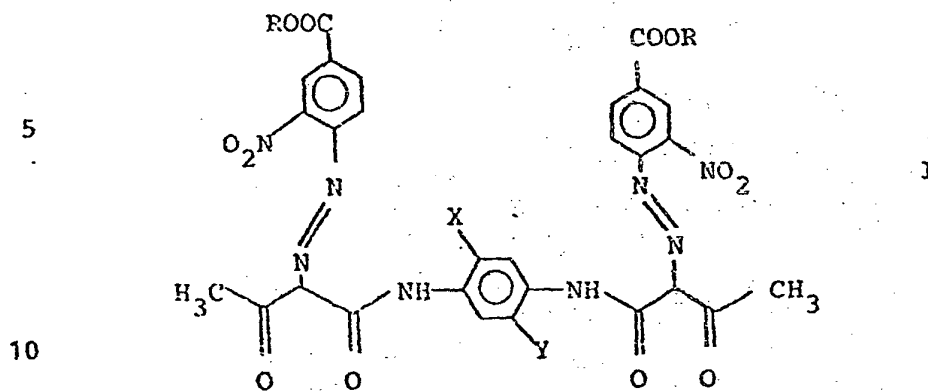
Bsp. Nr.	Formel II R	X	Formel III Y	Farbton
3	$\text{CH}_3$	H	H	rotstichig-gelb
5 4	$\text{CH}_3$	Cl	H	"
5 5	$\text{CH}_3$	$\text{OC}_2\text{H}_5$	H	orange
6	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H	rotstichig-gelb
7	$\text{CH}_3$	Cl	Cl	gelb
10 8	$\text{CH}_3$	$\text{OCH}_3$	$\text{OCH}_3$	gelbstichig-braun
9	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	gelbstichig-orange
10 10	$\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	H	rotstichig-gelb
15 11	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	H	gelbstichig-orange
12	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{OCH}_3$	H	orange
20 13	$\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	Cl	grünstichig-gelb
14	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	gelbstichig-orange
15	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{OCH}_3$	$\text{OCH}_3$	gelbstichig-braun
25 16	$\text{C}_2\text{H}_5$	Br	H	rotstichig-gelb
17	$\text{CH}_3$	$\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3$	orange
18	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	H	H	rotstichig-gelb
30 19	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	H	H	"
20	$\text{CH}_3$	Cl	$\text{OCH}_3$	gelbstichig-orange
21	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	H	rotstichig-gelb
22	$\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	$\text{CH}_3$	gelb





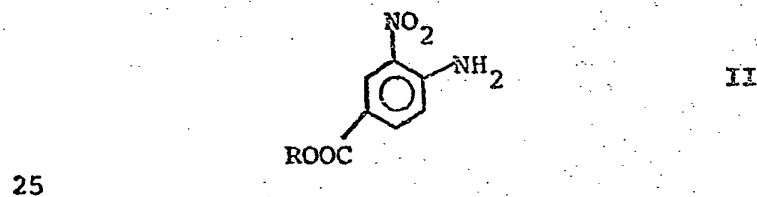
PATENTANSPRÜCHE:

## 1. Disazoverbindungen der Formel I



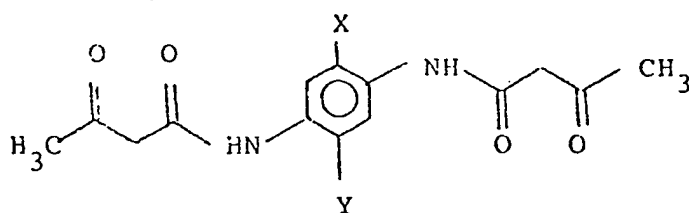
15 in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X und Y ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine Methyl-, Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppe bedeuten.

20 2. Verfahren zur Herstellung der Disazoverbindungen I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel II



30 in der R die im Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, diazotiert und zwei Äquivalente der erhaltenen Diazoniumverbindung oder des Gemisches zweier oder mehrerer Diazoniumverbindungen aus Verbindungen der Formel II mit einem Äquivalent einer Verbindung oder eines Gemisches zweier oder mehrerer Verbindungen der Formel





III.

5

in der X und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, kuppelt.

3. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Farbmittel.
4. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Pigmente.
5. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zum Färben bzw. Bedrucken von Kunststoffen, natürlichen und synthetischen Harzen, Kautschuk, Papier, Viskose-  
seide, Zelluloseestern bzw. -ethern, Polyolefinen, Polyurethanen, Polyacrilnitril oder Polyglykolterephthalaten sowie zur Herstellung von Druckfarben, Lackfarben oder Dispersionsanstrichfarben.

15





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0025164

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5050

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.')
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	FR - A - 2 079 234 (SANDOZ) * Seite 1; Formel I; Seite 4, Zeile 18 bis Seite 5, Zeile 14; Seite 19; Beispiele 213,214 * & DE - A - 2 103 765 --	1-5	C 09 B 33/153 D 06 P 1/18 3/00 D 21 H 1/46
A	FR - A - 2 237 937 (HOECHST) * Seiten 1 und 2 ganz * & DE - A - 2 336 915 --	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.')
A	FR - A - 2 220 567 (CIBA-GEIGY) * Seiten 1 und 2 ganz * & DE - A - 2 410 512 ----	1-5	C 09 B 33/00 33/02 33/153
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12-12-1980	Prüfer GREEN